

Aus dem Institut für Rechtsmedizin der Universität Marburg
(Direktor: Prof. Dr. F. Schleyer)

Über die Bleikontamination von Obst,
gezeigt am Beispiel des Apfels
und seiner Verarbeitungsprodukte

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der gesamten Medizin
des Fachbereichs Humanmedizin
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Gerda Stompfe, geb. Linke
aus Niedermeiser

Marburg 1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553805_0002

Aus dem Institut für Rechtsmedizin der Universität Marburg
(Direktor: Prof. Dr. F. Schleyer)

Über die Bleikontamination von Obst,
gezeigt am Beispiel des Apfels
und seiner Verarbeitungsprodukte

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der gesamten Medizin
des Fachbereichs Humanmedizin
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Gerda Stompfe, geb. Linke
aus Niedermeiser

Marburg 1973



Angenommen vom Fachbereich Humanmedizin
der Universität Marburg am 18.12.1973

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs

Dekan: Prof. Dr. med. H. Oepen

Referent: Prof. Dr. med. F. Schleyer

Korreferent: Prof. Dr. med. W. Bommer

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhalt

	Seite
A. <u>Einleitung und Fragestellung</u>	1
B. <u>Probenaufbereitung</u>	6
1. Reagentien	6
2. Geräte	6
3. Arbeitsgang	7
4. Blindwert	8
C. <u>Bleibestimmung durch Titration</u>	
<u>mit Dithizon</u>	9
D. <u>Bleibestimmung durch Atomabsorption</u> . . .	11
I. Prinzip der Atomabsorptions-	
Spektrophotometrie	13
II. Vorversuche	15
1. Reagentien	15
2. Geräte	16
3. Messung in wäßriger Lösung	17
4. Messung in nichtwäßriger Lösung . .	19
a) Einstellungsoptimum am	
Atomabsorptions-Spektrophoto-	
meter	19
b) Probenvorbereitung	22
III. Hauptversuche	26
1. Reagentien	26
2. Geräte	26
3. Eichkurve	27
4. Innerer Standard	30

5. Äpfel und Apfelprodukte	31
6. Ergebnisse	34
E. <u>Diskussion</u>	36
1. Vergleich der Methoden	36
2. Bedeutung der gefundenen Bleiwerte	37
F. <u>Zusammenfassung</u>	40
G. <u>Literatur</u>	41

A. Einleitung

Am Institut für Rechtsmedizin der Universität Marburg werden jährlich zwischen 25 und 40 quantitative Bleibestimmungen in Blut und Urin vorgenommen, die hauptsächlich von beruflich mit Blei exponierten Patienten stammen. Das sind zum größten Teil Arbeiter in metallverarbeitenden Fabriken oder Drucker, Verkehrspolizisten und Angestellte beim Technischen Überwachungsdienst. Diese Beobachtung stimmt mit Veröffentlichungen von SCHMIDT et al., HOFREUTER et al., GIBBSON et al. und HAMMOND überein. Beim Vergleich der gewonnenen Werte im Verlauf der letzten 10 Jahre zeigte sich ein allgemeiner Anstieg der Bleiwerte in Blut und Urin. Die Vermutung drängte sich auf, daß der Anstieg nicht allein auf die berufliche Bleiexposition zurückzuführen sei, sondern daß die Bleibelastung der Bevölkerung insgesamt zugenommen habe und somit eine weitverbreitete Ursache für die durchschnittlich erhöhten Bleiwerte anzunehmen sei.

Als Quelle für die Verschmutzung der Umwelt mit Blei werden heute zwei wesentliche Faktoren diskutiert (KLOKE):

1. Emission von Blei durch Industrieanlagen
2. Emission von Blei mit den Kraftfahrzeugabgasen
in Form von Bleitetraäthyl und Bleitetramethyl und
deren Abbauprodukten.

Für die Verunreinigung der Umwelt durch die Emission von Giftstoffen aus Industrieanlagen ließen sich zahlreiche Beispiele anführen. Nur eines sei herausgegriffen: dicht bei der

norddeutschen Stadt Nordenham liegt eine metallverarbeitende Fabrik, die durch ein schadhafes Filter des Schornsteins hohe Konzentrationen an Zink und Blei emittierte. Das Ausmaß der Verschmutzung läßt sich nur ahnen, gingen doch 130 Kühe zugrunde, die in unmittelbarer Nähe auf einer Weide grasten und sich an dem verseuchten Futter vergifteten. Der Tod der Tiere war Anlaß zu umfangreichen Untersuchungen von Boden und Pflanzen und zu einer Überwachung der Bevölkerung. Erschreckend war dabei besonders die hohe Blei-verseuchung der Schulkinder, bei denen in einigen Fällen röntgenologisch Bleisäume in den Wachstumszonen der langen Röhrenknochen nachgewiesen werden konnten. Verglichen mit dem Bleigehalt der Felle verendeter Tiere, wiesen einige der Kinder noch höhere Bleigehalte in ihren Haaren auf (Auskunft und Unterlagen der Stadtverwaltung Nordenham).

Im Gegensatz zu der regional begrenzten Blei-emission von Industrieanlagen ist das Problem der Blei-emission mit den Kraftfahrzeugabgasen weithin von Bedeutung (LEHNERT et al. 1970, WIERHAUPT und SCHROEDER und TIMON). Als Antiklopffmittel bei der Verbrennung in Otto-Motoren sind dem Benzin Blei-tetraäthyl und Bleitetramethyl zugesetzt, die dem Motor als die leichter flüchtigen Verbindungen Bleioxid und Bleibromid entweichen. 70-80% des Benzinbleies sollen als Schwebstoffe emittiert werden (HAAS, SCHALLER, VALENTIN). Kraftfahrzeug-treibstoffe werden dadurch heute zur wichtigsten unmittelbaren oder mittelbaren Quelle für die Verunreinigung der Atmosphäre mit Blei (JECKLIN). Die seit Beginn des Jahres 1971 gesetzlich festgelegte Höchstgrenze von 0.4 g Blei pro Liter Benzin

(Benzinbleigesetz, BGBl I 1971, 1234) hat insofern noch keine weitreichende Auswirkung, als auch vor Inkrafttreten des Gesetzes die Bleikonzentration pro Liter Kraftfahrzeugbenzin zwischen 0.3 und 0.5 g betrug (SOMMER, ROSOPULO und KLEE).

Wie mehrfache Untersuchungen gezeigt haben, beschränkt sich die direkte Luftverunreinigung mit Blei auf verkehrsreiche Straßen in Großstädten und auf Autobahnen. Sie reicht hier in schädlichen Konzentrationen bis zu $40 \mu\text{g}$ Blei pro m^3 Luft bis zu 100 m weit (THOMAS et al., BACHERT et al. und UNTERHALT). Möglicherweise gefährlicher noch als diese hohe Verseuchung mit Blei sind die sekundären Kontaminationen des Bodens und der Pflanzen durch das mit der Luft fortgetragene, sogenannte atmosphärische Blei. Zwar läßt sich heute nicht mehr genau sagen, wie hoch der natürliche Gehalt des Bodens und der Pflanzen an Blei ist und wie weit er zivilisationsbedingt ist (KETTNER, SUCHODOLLER). Es ist jedoch anzunehmen, daß ein großer Teil des Bleies in Pflanzen und damit auch in Nahrungsmitteln zivilisationsbedingten Quellen entstammt (LEHNERT et al. 1969, RIEBARTSCH und GOTTSCHALK, KLOKE und RIEBARTSCH). Nach PATTERSON soll die Atmosphäre der nördlichen Halbkugel das Tausendfache der natürlichen Bleikonzentration enthalten.

Zulässige Höchstwerte von Blei in Nahrungsmitteln und in der Luft sind noch nicht bekannt und festgesetzt. Lediglich für Wasser hat die WHO als obere Toleranzgrenze 0.1 mg pro Liter angegeben. Ein Mensch soll mit der Nahrung nicht mehr als 1 mg pro Tag an Blei und Bleiverbindungen zu sich nehmen (BORNEFF). Nach LEHNERT et al. 1969, PATTERSON und anderen

Autoren ist die orale Bleibelastung des Menschen heute um $500 \mu\text{g}$ Blei pro Tag zu veranschlagen. Damit wäre bis zur angenommenen Höchstgrenze von 1 mg pro Tag noch eine genügend große Toleranzbreite vorhanden.

Anders sieht es bei der Luftverschmutzung durch Blei in metallverarbeitenden Betrieben aus. Hier wird der Grenzwert von $2 \mu\text{g}$ Blei pro m^3 Luft häufiger erreicht oder gar überschritten. Dieser Wert ist allerdings auch nur eine Empfehlung, die auf einem Kolloquium der Kommission "Reinhaltung der Luft" des Verbandes Deutscher Ingenieure ausgearbeitet wurde. Der Wert von $2 \mu\text{g}$ Blei pro m^3 Luft wird heute an nahezu allen Straken erreicht und in den Ballungsgebieten mit Werten bis zu $40 \mu\text{g}$ Blei pro m^3 Luft weit überschritten (KOBAYASHI, HORI und TSUCHIYA und LEHNERT 1968). Bei einer mittleren Bleikonzentration von $2 \mu\text{g}$ Blei pro m^3 Luft, einem Atemminutenvolumen von 15 Litern und einem pulmonalen Resorptionsfaktor von 30 bis 50% (KLOKE) werden durch den Respirationstrakt ebenfalls annähernd 500 bis $500 \mu\text{g}$ Blei pro Tag aufgenommen, so daß der Grenzwert von 1 mg Blei pro Tag durch die gleichzeitige orale und pulmonale Aufnahme von Blei möglicherweise schnell erreicht werden kann.

In dieser Arbeit sollte an einem Beispiel untersucht werden, wieviel Blei in handelsüblichen Nahrungsmitteln enthalten ist. Der Apfel und seine Verarbeitungsprodukte boten sich insofern an, als auch heute noch Apfelbäume an unseren Landstraßen zu finden sind, deren Früchte geerntet und verkauft werden. Aber auch in Kulturen gezüchtetes Obst

müßte durch die Atmosphäre mit Blei kontaminiert sein. Es sollte geprüft werden, wieviel des von außen an der Schale haftenden Bleies in den Apfel einzudringen vermag und auch durch gründliches Waschen oder durch Schälen nicht entfernt werden kann.

Für diese Untersuchungen sollte eine neue Methode gefunden werden, die im Vergleich zur bisher angewandten Bleibestimmung mit Dithizon nach KAMM gute und reproduzierbare Ergebnisse liefert, gleichzeitig aber schneller und einfacher sein sollte. Dazu bot sich die spektrophotometrische Bestimmung durch Atomabsorption an.

Nach Möglichkeit sollte die gefundene Methode später für Routine-Bleibestimmungen in Blut und Urin in unveränderter oder leicht modifizierter Form anwendbar sein.

B. Probenaufbereitung

Eine Direktbestimmung von Blei an nativem Material ist wegen der zu erwartenden geringen Bleikonzentrationen im Untersuchungsgut nicht möglich. Erst nach der Zerstörung der organischen Substanz durch trockene oder nasse Veraschung kann das im mineralischen Rückstand vorhandene, angereicherte Blei abgetrennt und bestimmt werden. Die nasse Veraschung ist vorzuziehen, da durch Einsatz geeigneter Säuren wasserlösliche Bleiverbindungen erhalten werden.

Als Maß für die Bleikonzentration in den Proben wurde die für die Atomabsorption gebräuchliche, internationale Einheit "part per million" (ppm) gewählt.

1. Reagentien:

HNO_3 konz. (65%) p.a.

HClO_4 konz. (60%) p.a.

2. Geräte:

Quarz-Kjeldahlkolben, 100 ml

Siedesteinchen, bleifrei

Heizplatte, regelbar

3. Arbeitsgang

Von den einzelnen Äpfeln und Apfelprodukten wurden in einen 100 ml-Kjeldahlkolben folgende Mengen eingewogen:

Apfel, Fruchtfleisch:	5-10 g
Apfel, Schale:	5-10 g
Apfelsaft:	50 ml
Apfelwein:	50 ml
Apfelmus:	15-25 g
Apfelkraut (Sirup):	10-20 g

Dickflüssige Proben, wie Apfelmus und Apfelkraut, wurden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, während Fruchtfleisch und Schale grob zerkleinert eingewogen wurden.

Die Proben wurden zunächst mit je 10 ml HNO_3 und 1 ml HClO_4 versetzt und vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Bei beginnender Eindickung und starker Braunfärbung wurden solange jeweils 1-2 ml HNO_3 zugesetzt, bis der Rückstand farblos blieb und weiße Säurenebel auftraten. Die überschüssigen Säuren wurden abgeraucht, so daß eine weiße bis gelbliche Kristallkruste übrigblieb, in der das Blei in wasserlöslicher Form vorlag.

4. Blindwert

Bei der nassen Veraschung kann durch den relativ großen Verbrauch an Säuren unter Umständen Blei eingeschleppt werden. Um die Menge an Blei in den verwendeten Chemikalien zu bestimmen, wurden die normalerweise benötigten Mengen 20 ml HNO_3 und 2 ml HClO_4 mit 10 ml bidestilliertem Wasser und einer Spatelspitze NaCl p.a. in gleicher Weise wie die Proben verascht (Reagentienblindwert).

Der Blindwert wurde mit Hilfe der atomabsorptions-spektrophotometrischen Methode bestimmt. Der Mittelwert dreier Messungen ergab einen Blindwert von 0.06 ppm Blei.

Werden bei den stark zuckerhaltigen Proben größere Mengen an Säuren zur Veraschung gebraucht, so empfiehlt es sich, einen Reagentienblindwert mit gleichen Säuremengen parallel laufen zu lassen und diesen Wert dann vom Ergebnis der Probe abzuziehen.

C. Bleibestimmung durch Titration mit Dithizon

Blei(II)-Ionen bilden in alkalischer, wäßriger Lösung mit Diphenyldithiocarbazon, kurz Dithizon genannt, ein karminrotes, primäres Dithizonat, das mit Chloroform extrahiert und kolorimetrisch ausgewertet werden kann. Bleidithizonat wird nach der folgenden Gleichung gebildet (IWANTSCHEFF):



"Dz" steht in dieser Gleichung für den Rest $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ des Diphenyldithiocarazons ohne diejenigen beiden Wasserstoffatome, die zum Austausch mit Metallen bei der Bildung der Dithizonate befähigt sind.

Die Bleibestimmung wird durch einige Schwermetalle gestört, die ebenfalls mit Dithizon unter Bildung von Metall-dithizonaten reagieren. Durch Einhaltung bestimmter Bedingungen kann die Bleibestimmung selektiver gemacht werden: bei einem p_H von 9.0–9.5, aber in Anwesenheit von Zyanid als Maskierungsmittel, reagieren von allen möglichen Metallen nur noch Wismut, Indium und Thallium mit Dithizon. Da das Indium in unseren Proben mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht vorkommt, kann es vernachlässigt werden. Thallium und Wismut müssen selektiv abgetrennt werden.

Bei p_H 7 ist Thalliumdithizonat nicht beständig und zerfällt in Tl^+ und Dithizon. Aus der Chloroformphase, die Blei-, Wismut- und Thallium-Dithizonat enthält, läßt sich das Thallium durch mehrfaches Schütteln mit Puffer p_H 7

oder mit bidestilliertem Wasser ionogen vollständig entfernen.

Am häufigsten wird die Bleibestimmung mittels Dithizon durch Wismut gestört. Blei- und Wismutdithizonat (bis zur 10-fachen Menge) werden bei einem p_H von 9.0-9.5 mit Chloroform gemeinsam extrahiert. Aus diesem Chloroform-extrakt läßt sich das Blei mit Hilfe einer Phthalatpufferlösung p_H 3.4 wieder ionogen abtrennen, wobei das Wismutdithizonat in der Chloroformphase verbleibt und mit dieser verworfen wird. Das Blei liegt dann in der wäßrigen Phase als einziges Schwermetall vor.

Die wäßrige Phase wird nach Zugabe einer definierten Menge Kaliumzyanid, die den p_H -Wert wieder auf 9.0-9.5 ansteigen läßt, erneut durch portionale Zugabe einer eingestellten und gealterten Dithizonlösung extraktiv titriert. Das Ende der Titration ist am Farbumschlag der Chloroformphase vom Karminrot des Bleidithizonates nach Blaurot bis Blaugrün des freien Dithizons zu erkennen.

Aus dem gesamten Dithizonverbrauch der zweiten Titration läßt sich mit Hilfe einer Eichkurve der Bleigehalt der Probe errechnen.

D. Bleibestimmung durch Atomabsorption

Das Verfahren der Bleibestimmung mit Dithizon liefert sehr genaue Werte. Für die steigende Zahl der Bleibestimmungen erwies sich jedoch die Isolierung des Bleies durch mehrfache Titration mit Dithizon als zu zeitaufwendig. Auch die umfangreichen Vorbereitungen der zum Analysengang benötigten Lösungen und die große Empfindlichkeit der Dithizonlösung selbst waren der Anlaß, nach einem neuen Analysenverfahren zu suchen.

Am Veraschungsgang mußte festgehalten werden, da keine Möglichkeit bekannt ist, die erwarteten, niedrigen Bleikonzentrationen in den Proben direkt zu bestimmen. Jedoch sollte versucht werden, den Analysengang so kurz und so wenig aufwendig wie möglich zu halten. Dazu bot sich die Bestimmung mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektrophotometrie an.

Die chemische Analyse durch Atomabsorption gehört heute neben anderen Verfahren zum festen Bestand des spurenanalytischen Arbeitens. Der entscheidende Vorzug dürfte nicht so sehr in der oft bestechenden Empfindlichkeit und Genauigkeit liegen, vielmehr schätzt der Analytiker die hohe Spezifität dieses Verfahrens (ROBINSON). Wegen der Einfachheit der Probenvorbereitung sind nur wenige Arbeitsgänge erforderlich. Die sehr umständliche Abtrennung störender Kationen kann fast völlig entfallen (HERRMANN, GELDMACHER-v.MALLINCKRODT 1967).

Das Phänomen der Atomabsorption wurde bereits 1860 von

12.

Kirchhoff beschrieben, aber erst Mitte der fünfziger Jahre erkannte WALSH in Australien die analytischen Vorteile dieser Methode und wandte sie erstmals an.

I. Prinzip der Atomabsorptions-Spektrophotometrie

Wird eine Salzlösung in der Flamme zerstäubt, so dissoziieren die Salz-moleküle unter Aufnahme thermischer Energie größtenteils in freie Atome. Ein kleiner Teil dieser freien Atome nimmt weiterhin Energie auf, die beim Freiwerden als Licht bestimmter Intensität emittiert wird. Eine weitaus größere Zahl von Atomen verbleibt jedoch im atomaren Grundzustand. Diese nichtangeregten Atome werden zur Messung in der Atomabsorptions-Spektrophotometrie benutzt. Sie sind in der Lage, diejenige Lichtenergie bestimmter Wellenlängen zu absorbieren, die den Resonanzlinien ihres Emissionsspektrums entsprechen.

Das Licht dieser spezifischen Wellenlängen erhält man aus Hohlkathodenlampen, deren Kathode jeweils mit dem gleichen Element beschichtet ist, das in der Analyse zu messen ist. Neben dem Spektrum des Füllgases wird nur das Spektrum dieses gewählten Elementes emittiert. Das Licht passiert eine Flamme, in der die Analysenlösung zerstäubt und verbrannt wird. In der Flamme sind ganz spezifisch nur diejenigen Atome in der Lage, das emittierte Licht zu absorbieren, deren Resonanzwellenlänge mit der des Lichtstrahls identisch ist. Ein Monochromator wird zur Isolierung der Resonanzlinie eingeschaltet. Die Schwächung des von der Hohlkathodenlampe emittierten Lichtes durch die Atomabsorption in der Flamme wird auf einer Digitalskala angezeigt und durch einen nachgeschalteten Schreiber aufgezeichnet.

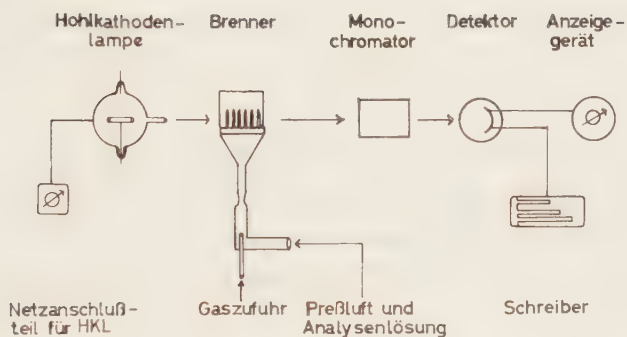


Abb. 1. Schematische Zeichnung eines Atomabsorptions-Spektrophotometers

Für die hier beschriebenen Analysen wurde das Flammen-Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss mit einem 5 cm langen Brenner, dem Monochromator M4 Q111 und dem Anzeige-gerät PM Q11 verwendet.

II. Vorversuche

Ziel der Vorversuche war zweierlei:

Erstens sollten mit Hilfe von Blei-Standardlösungen die günstigsten Meßbereiche am Atomabsorptions-Spektrophotometer gesucht werden, die für Konzentrationen zwischen 0.5 und 100 ppm gute, reproduzierbare Werte lieferten. Dazu wurden mit eingestellten Bleilösungen Messungen bei den bleispezifischen Wellenlängen 217.0 nm und 283.3 nm gemacht. Dabei sollten gleichzeitig die Ergebnisse der Messungen in wäßrigen und nichtwäßrigen Medien verglichen werden.

Zweitens sollte durch gleichzeitige Aufarbeitung der Proben nach beiden Verfahren festgestellt werden, wie unterschiedlich hoch der Zeitaufwand ist. Durch die Spezifität der Messung im Atomabsorptions-Spektrophotometer sollte sich die Abtrennung von anderen Metallen erübrigen. DONOVAN und FEELEY konnten zeigen, daß selbst das bei der Dithizonmethode so störende Wismut auch in hohen Konzentrationen die Bestimmung von Blei nicht beeinflusste.

1. Reagentien

Blei-Standardlösung, 1.000 g Pb/l (Merck Nr. 9969)

Cyclohexanbuttersäure-Blei(II)-Salz (Merck Nr. 7385)

Methyl-iso-butylketon

Ammoniumtetramethylen-Dithiocarbamat, (ATDTC)

HNO_3 konz. (65%) p.a.

HCl konz. p.a.

HClO_4 konz. (60%) p.a.

CH_3COOH p.a.

Chloroform p.a.

2. Geräte

Flammenspektralphotometer der Firma Carl Zeiss,
mit Monochromator M4 QIII und Anzeigegerät PM QII
Schreiber Servogor RE 511

Propangas

100 ml-Scheidetrichter

Rundkolben

Wasserbad

Rotationsverdampfer

Faltenfilter und Trichter

3. Messung in wäßriger Lösung

Als Stammlösung diente Blei-Titrisol, 1.000 mg/ml. Verdünnungen der Stammlösung von 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 und 100 ppm wurden direkt im Atomabsorptions-Spektrophotometer unter den folgenden Parametern gemessen:

Hohlkathodenlampe Pb

Lampenstrom	15 mA	
Wellenlänge	217.0 nm	283.3 nm
Spaltbreite	0.1 mm	0.08 mm
Trärgas Luft	65 Skt. ^x	65 Skt.
Brenngas Propan	15 Skt.	15 Skt.
Schreiberverstärkung	5 mV	5 mV
Papiervorschub	30 mm/min.	

^xSkt. = Skalenteile

Die gefundenen Werte wurden in eine Eichkurve (Abszisse: ppm Pb, Ordinate: Extinktionen) übertragen. Die Kurven zeigten sowohl bei 217.0 nm als auch bei 283.3 nm im Bereich von 2 bis 100 ppm einen linearen Verlauf, gingen jedoch nicht exakt durch den Nullpunkt. Die untere Meßgrenze lag bei der Wellenlänge von 217.0 nm bei 2.0 ppm und bei 283.3 nm bei 5.0 ppm. Diese Ergebnisse schienen im unteren Meßbereich zu hoch zu liegen und konnten auch durch Veränderung von Flammenhöhe oder Flammentemperatur durch Veränderung des Trärgas/Brenngas-Verhältnisses nach HERRMANN und ALKEMADE nicht entscheidend gebessert werden. Die weiteren Messungen wurden deshalb in nichtwäßriger Lösung vorgenommen. Es ist bekannt, daß dadurch bei vielen

Kationen eine Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden kann.

4. Messung in nichtwässriger Lösung

Auf Grund verschiedener Veröffentlichungen (LEHNERT et al. 1967, DONOVAN und FEELEY, ALLAN, BODE) wurde Methyl-iso-butylketon als organisches Lösungsmittel gewählt. Es hat den Vorteil, einen niedrigen Dampfdruck zu besitzen, so daß über einen längeren Zeitraum nicht die Gefahr der Konzentrationsänderung der zu messenden Probe durch Verdunstung des Lösungsmittels besteht.

Analog zur Messung in wässriger Lösung wurde zunächst eine Stammlösung aus Cyclohexanbuttersäure-Blei(II)-Salz (öllöslicher Standard für die Atomabsorptionsspektroskopie) in einer Verdünnung von 1.000 mg/ml hergestellt. Als Lösungsmittel diente Methyl-iso-butylketon. Diese Lösung wurde ebenfalls auf Konzentrationen zwischen 1 und 100 ppm verdünnt und im Atomabsorptions-Spektrophotometer bei verschiedenen Parametern gemessen.

a) Einstellungsoptimum am Atomabsorptions-Spektrophotometer

Um einen Vergleich zu haben, wurde zunächst bei den gleichen Parametern wie bei den wässrigen Lösungen gemessen. Schon beim Zerstäuben des reinen Lösungsmittels Methyl-iso-butylketon zeigten sich Unterschiede zur Messung in wässrigem Medium: Bei 217.0 nm Wellenlänge wurde die Flamme instabil und das Grundrauschen verstärkte sich so, daß die Anzeigeausschläge bis zu 10% der Skalenlänge ausmachten. Um diese

Störung auszuschalten, wurde bei einem gleichbleibenden Anteil von 65 Skalenteilen Luft das Gas stufenweise reduziert, bis die Flamme bei 6 Skalenteilen Propangas eine ausreichende Stabilität erlangte.

Bei 283.3 nm Wellenlänge war das Grundrauschen des reinen Lösungsmittels wesentlich geringer. Optimale Flammenverhältnisse wurden bei 65 Skalenteilen Luft und 10 Skalenteilen Gas erreicht.

Mit Proben von je 10 und 20 ppm wurde bei dem oben angegebenen Mischungsverhältnis Luft/Gas unter folgenden weiteren Parametern gemessen:

Wellenlänge: 217.0 nm 283.3 nm

Spaltbreite: 0.58 mm 0.008 mm

Schreiberverstärkung: 5 mV

Die größte Anzeigeruhe wurde bei 283.3 nm Wellenlänge erhalten, so daß zunächst erwogen wurde, für die Messungen diese Wellenlänge zu benutzen. Bei geringer Instabilität der Anzeige waren jedoch die Absolutausschläge bei 217.0 nm um 45-50% höher als bei 283.3 nm. Auf Grund dieses optimalen Signal-Rausch-Verhältnisses wurden alle weiteren Messungen bei 217.0 nm vorgenommen.

Die untere Nachweisgrenze, nach PASCHEN und SPIECKERMANN definiert als die Konzentration, bei der das Absorptionssignal die Größe der doppelten Standardabweichung des Grundrauschens unter Aspiration des reinen Lösungsmittels erreicht, lag für die Messungen im nichtwässrigen Medium bei 217.0 nm bei 0.1 ppm.

Es zeigte sich auf Grund der hohen Absolutausschläge bei

217.0 nm, daß der 100 ppm-wert nicht mehr meßbar war, da der Anzeigeausschlag die Skalenbreite überschritt. Auf den 100 ppm-Wert wurde deshalb bei den weiteren Meßreihen verzichtet.

b) Probenvorbereitung

Durch die nasse Veraschung des nativen Materials wurde eine helle Kristallkruste erhalten, in der das Blei in wasserlöslicher Form vorlag. In diesem mineralischen Veraschungsrückstand haben MALISSA und GROMISCEK und LEHNERT und SCHALLER (1967) das enthaltene Blei in Eleicarbamat überführt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand in Methyl-iso-butylketon gelöst und direkt im Atomabsorptions-Spektrophotometer gemessen.

Optimaler p_H -Bereich

Mit Pyrrolidindithiocarbonsäure-Ammoniumsalz¹⁾, in Chloroform gelöst, soll Blei aus wäßrigen, stark sauren Lösungen von p_H 1-2 zu 100% in die Chloroformphase abgetrennt werden können (KOCH und KOCH-DEDIC). Andere Autoren wie LEHNERT (1967), GELDMACHER-v.MALLINCKRODT und POOTH, WILLIS, BERMAN und SLAVIN geben wesentlich höhere p_H -Werte von 2.5-5.0 als Optimum für die Extraktion an. Es mußte also zunächst der für die Komplexbildung günstigste p_H -Wert ermittelt werden. Als Säure wurde zunächst an HNO_3 gedacht, da diese in den zu untersuchenden Proben schon als Veraschungshilfe verwendet wurde.

1) Nach KOCH und KOCH-DEDIC ist die richtigere Bezeichnung Ammoniumtetramethylen-Dithiocarbamat, kurz ATDTC, die im folgenden Text verwendet wird. Im Handel ist das Salz erhältlich als Pyrrolidindithiocarbonsäure-Ammoniumsalz (Merck).

Eine Reagenzglasvorprobe mit einer ATDTC-Lösung zeigte nach Zugabe von HNO_3 jedoch einen flockig-weißlichen Niederschlag. HCl , HClO_4 und CH_3COOH wurden auf die gleiche Weise geprüft. Dabei blieb nur bei der Essigsäure-Probe die ATDTC-Lösung klar. Deshalb wurde mit Lösungen bekannter Bleikonzentrationen das p_H -Optimum für die Extraktion aus essigsauerm Milieu bestimmt. Dazu wurden wäßrige Bleilösungen mit Bleigehalten zwischen 1 und 50 ppm in 100 ml-Scheidetrichter einpipettiert. Unter Zugabe von Eisessig p.a. wurden folgende p_H -Werte eingestellt: 1.0 - 1.5 - 2.0 - 2.5 - 3.0 - 3.5 - 4.0 und 4.5. Zu jeder Probe wurden 5 ml 1%ige ATDTC-Lösung gegeben, dann wurde zweimal mit 10 ml Chloroform geschüttelt. Die Chloroformphasen wurden in einem Rundkolben vereinigt, anschließend wurde das Chloroform im Wasserbad von $70-80^\circ\text{C}$ verdampft. Der Rückstand wurde in 1 ml Methyl-iso-butylketon gelöst, und bei den erprobten Parametern wurde die Atomabsorption gemessen.

Bei einem p_H -Wert von 3.0-3.5 wurde das Blei praktisch vollständig aus der wäßrigen Phase in die organische überführt. Die Einstellung dieses p_H -Bereiches läßt sich am besten mit 4 n Essigsäure erreichen.

Ammoniumtetramethylen-Dithiocarbamat weist gegenüber dem Natriumsalz den Vorteil auf, daß das Ammoniumsalz den p_H -Bereich nicht zum Alkalischen hin verschiebt. Ein weiterer Vorteil liegt in der günstigen Halbwertszeit des Ammoniumsalzes, die bei p_H 3.0 270 Minuten beträgt (KOCH und KOCH-DEDIC).

Die ATDTC-Lösung wurde jedesmal vor der Messung neu

angesetzt und die Messung sofort nach Beendigung der Blei-Extraktion vorgenommen.

Reinigung des Chloroformextraktes

Beim Ablassen der Chloroformphase aus dem Scheidetrichter in den Rundkolben können leicht Wassertröpfchen aus der wässrigen Phase mitgerissen werden, die beim Verdampfen des Chloroforms störend wirken und so Verunreinigungen einschleppen. Diese Verunreinigungen zeigen sich als braun-graue Schlieren. Durch die eingeschleppten Salze verstopft leicht die Zerstäuberdüse am Photometer. Außerdem kann der zu hohe Salzgehalt im Brennergemisch die Flammentemperatur senken, so daß die Dissoziation der Bleiverbindungen gestört wird.

Der Vorschlag von GELDMACHER-v.MALLINCKRODT und POOTH, Natriumsulfat zum Trocknen mitgeführten Wassers hinzuzufügen, schien ungeeignet, da Bleiverluste nicht auszuschließen waren. Außerdem konnten auf diese Weise mögliche Verunreinigungen nicht beseitigt werden. Deshalb wurde mit Hilfe säuregewaschener Filter versucht, die Verunreinigungen abzufangen. Säuregewaschene Filter wurden verwendet, um sicher zu sein, daß bei diesem Schritt nicht weitere Metallsuren aus dem Filter eingeschleppt wurden. Handelsübliche Selecta-Faltenfilter wurden mehrere Male mit 2 n HCl p.a. durchspült und anschließend mit bidestilliertem Wasser bis zu neutraler Reaktion (Lakmuspapier) nachgewaschen.

Bei dieser Filtriermethode wurden die Verunreinigungen vollständig zurückgehalten. Die Lösungen blieben klar.

Bei Anwesenheit von Eisencarbamat konnten sie jedoch dunkel gefärbt sein.

Verdampfungsverfahren

Die Verdampfung des Chloroforms im Wasserbad erwies sich als zu zeitraubend und wegen der giftigen Chloroformdämpfe auch als zu gefährlich. Deshalb wurde ein kontinuierlich arbeitender Rotationsverdampfer eingesetzt, der das schnelle und schonende Abdestillieren des Chloroforms ermöglichte. Zweckmäßigerweise wurden möglichst kleine Siedekolben verwendet, um die Kontaminationsverluste an Blei an den Gefäßwänden möglichst klein zu halten.

Optimale ATDTC-Menge

Weitere Schwierigkeiten ergaben sich nach dem Verdampfen der Chloroformphase, weil sich der Rückstand nicht vollständig in 1 ml Methyl-iso-butylketon lösen ließ. Durch Reduktion der zugefügten Menge an ATDTC in Stufen wurde die für den vorgesehenen Bereich von 0.5 bis 50 ppm Blei erforderliche Carbamatkonzentration ermittelt. Es zeigte sich, daß bei Zugabe von 1 ml einer 1%igen Lösung alles ionogene Blei komplex gebunden und nach Abdampfen des Lösungsmittels ein vollständig in 1 ml Methyl-iso-butylketon löslicher Rückstand erhalten wurde.

III. Hauptversuche

1. Reagentien

Blei-Standardlösung, 1.000 mg Pb/ml

Methyl-iso-butylketon

APDTC-Lösung, 1%ig

HNO₃ konz. (65%) p.a.

HClO₄ p.a.

NaCl p.a.

4n CH₃COOH p.a.

Chloroform p.a.

2. Geräte

100 ml-Quarz-Kjeldahlkolben

Heizplatte, regelbar

100 ml-Scheidetrichter

Faltenfilter (säuregewaschen) und Trichter

50 ml-Rundkolben

Flammenphotometer der Firma Carl Zeiss mit
Monochromator M4 QIII und Anzeigegerät PM QII,

Brennerschlitz 5 cm lang

Schreiber Servogor RE 511

Propangas

3. Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden wäßrige Bleilösungen aus der Stammlösung Pb-Titrisol (Merck) hergestellt in den folgenden Verdünnungen: 0.5 - 1.0 - 2.0 - 5.0 - 10 - 20 - 50 ppm. Diese Lösungen wurden in bleifreien 100 ml-Quarz-Kjeldahlkolben mit HNO_3 und HClO_4 unter Zugabe einer Spatelspitze NaCl p.a. verascht. Der mineralische Rückstand wurde zur Vertreibung nitroser Gase mit je 10 ml bidestilliertem Wasser aufgeköcht und unter Nachspülen mit zweimal 10 ml Wasser in 100 ml-Scheidetrichter überführt. Nach der Einstellung des p_H -Wertes mit der 4 n CH_3COOH auf 3.0-3.5 wurden je 1 ml der 1%igen, frisch angesetzten ATDTC-Lösung zugegeben und mit zweimal 15 ml Chloroform jeweils eine Minute geschüttelt. Nach einer Absetzzeit von 3 Minuten wurde die Chloroform-Bleicarbamatschicht durch ein säuregewaschenes Filter in den Rundkolben abgelassen und das Chloroform im Rotationsverdampfer verdampft (Dauer 3-4 Minuten). Das zurückgebliebene Bleicarbamat wurde dann in genau 1 ml Methyl-iso-butylketon gelöst, in kleine Kolben überführt und sofort unter den folgenden Bedingungen im Atomabsorptions-Spektrophotometer gemessen:

Hohlkathodenlampe Pb

Lampenstrom	15 mA
Wellenlänge	217.0 nm
Spaltbreite	0.58 mm
Trägergas Luft	65 Skt.
Brenngas Propan	6 Skt.

Schreiberverstärkung 5 mV
 Papiervorschub 30 mm/min.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde jede Probe zehnmal analysiert. Das arithmetische Mittel aller Punkte ergab die Eichgerade:

<u>Menge</u>	<u>Transmission %</u>	<u>Extinktion</u>
0.5 ppm	92.5	0.034
1.0 ppm	87.0	0.061
2.0 ppm	80.0	0.097
5.0 ppm	64.0	0.194
10.0 ppm	45.0	0.347
20.0 ppm	25.6	0.592
50.0 ppm	7.0	1.100

Die Eichkurve zeigt einen linearen Verlauf und geht durch den Nullpunkt. Die mittlere quadratische Abweichung (Standard Deviation) beträgt $\pm 3,39 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ oder g.

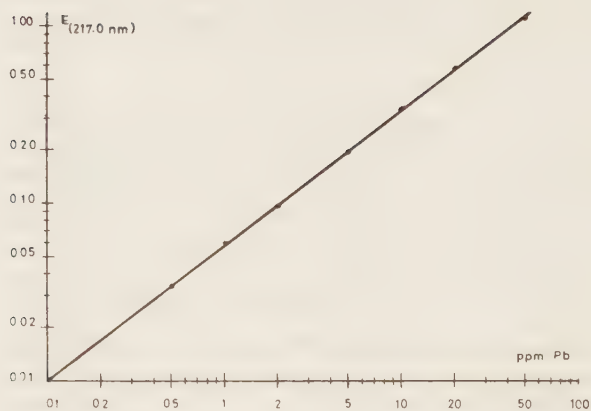


Abb. 2. Eichkurve zur Bleibestimmung durch
Atomabsorption

4. Innerer Standard

Mit Hilfe des sogenannten "inneren Standards" können zwei Dinge erreicht werden:

1. Durch Zugabe einer bekannten Menge Blei zum Untersuchungsmaterial kann bei sehr niedrigen Konzentrationen, die im Bereich des Grundrauschens liegen, eine Bleikonzentration erreicht werden, die im optimalen Meßbereich liegt und somit besser ausgewertet werden kann.

2. Ferner dient der innere Standard der Kontrolle, ob bei dem Aufschluß- und Ausschüttelungsverfahren Blei eingeschleppt oder auch verloren wurde.

Zwei Proben von je 15 g Apfelmus der gleichen Sorte wurden in Quarz-Kjeldahlkolben eingewogen und unter gleichen Bedingungen verascht, ausgeschüttelt und gemessen. Zur Probe A wurden 10 ppm Blei-Standardlösung hinzugegeben, während Probe B keinen Zusatz erhielt. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt. Die Auswertung der Messungen ergaben im Mittel in Probe A 9,7 ppm mehr Blei als in Probe B.

5. Äpfel und Apfelprodukte

Die bei der Probenaufbereitung angegebenen Mengen an Apfelschale und Fruchtfleisch, an Apfelsaft, Apfelwein, Apfelmus und Apfelkraut wurden in der beschriebenen Weise verascht. Dabei wurde bei den stark zuckerhaltigen Proben wie Apfelmus und Apfelkraut wegen des großen Säurenverbrauchs der Reagentienblindwert mitbestimmt (s.o.). Außerdem mußten am Ende des Veraschungsganges die Säuren sorgfältig abgeraucht werden, um Fällungen des ATDTC im nachfolgenden Analysengang durch eventuell noch vorhandene HNO_3 oder HClO_4 auszuschließen.

Der im Veraschungskolben vorhandene kristalline Rückstand wurde mit 10 ml Aqua bidest. aufgeköcht, bis eine klare Lösung vorlag. Bei einigen Aufschlüssen mußten zum vollständigen Lösen einige Tropfen 4 n Essigsäure zugesetzt werden. Durch zweimaliges Nachspülen wurde diese Lösung vollständig in den 100 ml-Scheidetrichter überführt und mit der 4 n Essigsäure auf einen p_H -Bereich von 3.0-3.5 mit einem p_H -Meter eingestellt. Nach Zugabe von 1 ml der 1%igen, frisch angesetzten ATDTC-Lösung wurde zweimal mit je 15 ml Chloroform ausgeschüttelt. Dabei zeigte sich, daß die Chloroformphasen durch Bildung anderer Metall-Carbamatverbindungen, vermutlich Eisencarbamat, braungrau gefärbt waren. Die Chloroformphasen waren jedoch klar. Eine Beeinträchtigung der Bleibestimmung durch eingeschleppte Eisenionen ist nicht zu erwarten, da die Resonanzlinien von Eisen und Blei genügend weit auseinanderliegen (HERRMANN).

Außerdem fehlt das Licht, das von den Eisenatomen absorbiert werden könnte, da die Hohlkathodenlampe die entsprechende Resonanzlinie nicht emittiert.

Die Chloroformphasen wurden durch die säuregewaschenen Faltenfilter abgelassen und in den Rundkolben vereinigt. Das Chloroform wird in dem Rotationsverdampfer verdampft, so daß in den Rundkolben eine dünne Carbamatschicht vorliegt. Diese wird in genau 1 ml Methyl-iso-butylketon gelöst und in kleinere Kolben, die besser als die Rundkolben unter die Zerstäubevorrichtung am Atomabsorptionsspektrometer passen, überführt. Sofort anschließend wird unter den bei der Eichlösung beschriebenen Parametern die Analysenlösung sowie eine Vergleichs-Standardlösung gemessen. Aus dem Extinktionswert läßt sich dann mit Hilfe der Eichkurve der Bleigehalt der Probe ablesen.

Die einzelnen Proben wurden in Lebensmittelgeschäften eingekauft. Dabei wurde keine Auswahl nach Preis oder Verpackungsart getroffen. Soweit bekannt, wurde das Herkunftsland und Lagerungsort vermerkt. Bei den Analysen 1-18 für die Äpfel A bis F war folgendes bekannt:

Apfel A: gekauft auf einem Marktplatz-Stand,
deutsche Ware.

Apfel B: gepflückt am Straßenrand einer
Bundesstraße.

Apfel C: unverpackt im Lebensmittelgeschäft
eingekauft.

Apfel D: mit Klarsichtfolie verpackt im Lebensmittelgeschäft eingekauft.

Apfel E: Jonathan-Apfel, deutsche Ware, aus einer Lagerungskiste im Ladenraum entnommen..

Apfel F: Jonathan-Apfel aus demselben Geschäft und aus der gleichen Sendung wie Apfel E, jedoch aus einer Auslage vor dem Laden, dicht an einer vielbefahrenen Straße gelegen. Die Dauer der Auslage hat wahrscheinlich 10-12 Stunden betragen.

Die Proben für Apfelkraut (Nr. 32 und 33) und die Proben für Apfelmus (Nr. 34-39) waren in den üblichen Gläsern mit Schraubverschluß verpackt. Ebenso waren sämtliche Proben für Apfelwein und die meisten für Apfelsaft in den gebräuchlichen Glasflaschen erhältlich. Lediglich die Proben Nr. 20, 25 und 26 waren in eckigen Pappbehältern mit aluminiumähnlichen Böden und Deckeln im Handel. Bei den Glasflaschen wurde davon ausgegangen, daß kein Blei im Verpackungsmaterial vorhanden ist, da dieses Flaschenglas normalerweise von geringer Qualität ist und kein Blei enthält. Bei den Pappbehältern konnte sowohl in der inneren Wachsschicht, als auch im Material von Boden und Deckel kein Blei nachgewiesen werden. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Ergebnisse durch Blei aus dem Verpackungsmaterial nicht verfälscht wurden.

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Bleibestimmungen in den Apfelproben werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Pro	$\mu\text{g Pb,}$	$\mu\text{g Pb,}$
100 g oder 100 ml	Dithizon	Atomabsorption

I. Apfel, Fruchtfleisch:

1 Apfel A	--	--
2 Apfel B	1.9	1.5
3 Apfel C	3.8	4.1
4 Apfel D	2.5	2.9
5 Apfel E	5.3	5.0
6 Apfel F	5.2	5.8

II. Apfel, Schale:a) ungewaschen:

7 Apfel A	71.3	74.0
8 Apfel B	163.0	175.4
9 Apfel C	55.1	60.0
10 Apfel D	93.0	89.9
11 Apfel E	29.8	24.5
12 Apfel F	101.0	106.6

b) gewaschen:

13 Apfel A	25.9	27.0
14 Apfel B	30.7	32.8
15 Apfel C	18.9	15.8
16 Apfel D	43.0	40.7
17 Apfel E	18.5	16.4
18 Apfel F	22.9	19.0

Pro	$\mu\text{g Pb,}$	$\mu\text{g Pb,}$
100 g oder 100 ml	Dithizon	Atomabsorption
III. <u>Apfelsaft:</u>		
19	11.2	11.8
20	9.8	9.0
21	6.5	6.8
22	3.2	4.0
23	11.4	10.0
24	8.5	9.8
25	3.8	3.5
26	5.0	5.4
27	7.6	8.1
IV. <u>Apfelwein:</u>		
28	7.6	6.6
29	3.9	4.2
30	10.0	8.9
31	9.8	10.1
V. <u>Apfelkraut (Sirup):</u>		
32	21.8	22.3
33	35.0	33.5
VI. <u>Apfelmus:</u>		
34	8.7	7.8
35	12.1	13.4
36	12.3	12.0
37	10.9	11.8
38	11.7	10.0
39	5.6	6.8

E. Diskussion

1. Vergleich der Methoden

Die gefundenen Bleiwerte zeigen eine vergleichbare Übereinstimmung beider Methoden. Bei gleicher Veraschungsart liegt der Vorteil der atomabsorptions-spektrophotometrischen Methode in der einfacheren und schnelleren Probenaufbereitung bei gleicher Genauigkeit. Dank der Selektivität der Messung im Atomabsorptions-Spektrophotometer erübrigt sich die Abtrennung des Bleis von anderen Metallen. Das erspart Reagentien und Zeit. Der eigentliche Meßvorgang ist ebenfalls kürzer und einfacher, da lediglich die Probenlösung und eine Standardlösung zerstäubt werden müssen anstelle der zweimaligen Titration beim Dithizonverfahren. Außerdem entfällt die Zwischenkontrolle des Titors der empfindlichen Dithizonlösung. Das Ergebnis wird, jederzeit kontrollierbar, durch einen Schreiber aufgezeichnet.

Beide Methoden unterscheiden sich nicht hinsichtlich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

2. Bedeutung der gefundenen Bleiwerte

In allen Proben wurde mit einer Ausnahme in nachweisbaren Mengen Blei gefunden. Am niedrigsten lagen die Bleiwerte in reinem Fruchtfleisch. In einer Probe Fruchtfleisch konnte kein Blei nachgewiesen werden. Auch bei Äpfeln, die in oder auf der Schale einen hohen Bleigehalt aufwiesen, wurden im Fruchtfleisch nie mehr als $4.1 \mu\text{g Pb}/100 \text{ g}$ gefunden.

Ob die gefundenen Spuren an Blei im Fruchtfleisch des Apfels durch die Wurzel aus dem Boden aufgenommen und auf diesem Weg in das Fruchtfleisch gelangt waren oder ob das atmosphärische Blei durch die Schale in das Innere diffundiert war, bleibt unklar. Da sich aber keine Beziehung zwischen hohem Bleigehalt der Schale und dem Fruchtfleisch erkennen ließ, ist eher anzunehmen, daß das Blei aus dem Boden aufgenommen wurde. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß bei einer Kontamination der Schale mit Blei aus der Luft auch der Boden durch das atmosphärische, ubiquitär verbreitete Blei allmählich angereichert werden kann.

Die Apfelschale selbst wies je nach Herkunftsort und Verschmutzungsgrad einen verschieden hohen Bleigehalt auf. Auch nach gründlichem Waschen von 3 Minuten unter fließendem, handwarmen Wasser lagen die Bleiwerte der Schalen über den vergleichbaren Werten für Fruchtfleisch. Zwar läßt sich ein großer Teil - bei sehr verschmutzter Schale bis zu 80% - abwaschen. Ein Teil dringt jedoch in die Schale ein und ist durch Abwaschen nicht völlig wieder

zu entfernen.

Die Proben 11, 12 und 17, 18 von Apfel E und F waren von der gleichen Apfelsorte aus dem gleichen Geschäft und aus der gleichen Sendung. Probe E wurde, wie bereits beschrieben, einer Kiste im Ladenraum entnommen, während Probe F aus einer Auslage vor dem Laden dicht an einer vielbefahrenen Straße stammte. Die Dauer der Auslage vor dem Laden sollte 10 bis 12 Stunden betragen haben. Im Mittel hatte die ungewaschene Schale des Apfels F $76.6 \mu\text{g Pb}/100 \text{ g}$ Schale mehr Blei als Apfel E angereichert. Aus dem Treibstoff der vorbeifahrenden Kraftfahrzeuge fielen also in der angegebenen Zeit $76.6 \mu\text{g Pb}/100 \text{ g}$ Schale auf der Apfel in der Auslage, die sich zu 80% etwa abwaschen ließen.

In den Apfelsaft- und Apfelweinproben waren Bleigehalte zwischen 3.5 und $11.8 \mu\text{g Pb}/100 \text{ ml}$ nachweisbar. Apfelmus und Apfelkraut zeigten bis zu 13.4 und $35.0 \mu\text{g Pb}/100 \text{ g}$ Einwaage. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Apfelmus und Apfelkraut bei ihrer Herstellung durch Wasserentzug eingedickt werden.

Abschließend kann gesagt werden, daß eine gesundheitliche Gefährdung durch Apfel und deren Zubereitungsprodukte nicht zu erwarten ist. Die Bleigehalte liegen bei allen untersuchten Proben so niedrig, daß die genannte Toleranzgrenze von $1 \text{ mg Blei}/\text{Tag}$ kaum erreicht werden kann. Jedoch ist zu bedenken, daß durch Blei in Nahrungsmitteln insgesamt bis zu $400\text{--}500 \mu\text{g}$ Blei täglich dem Organismus zugeführt werden können (PATTERSON). Kommt eine zusätzliche

Bleiexposition gleich welcher Art hinzu, so ist mindestens die Gesundheitsgefährdung durch Blei in Form einer subchronischen Vergiftung nicht auszuschließen.

F. Zusammenfassung

Untersucht wurden Äpfel aus Lebensmittelgeschäften, Apfelsaft, Apfelwein, Apfelkraut und Apfelmus auf ihren Bleigehalt, und zwar mittels Titration mit Dithizon und mittels Atomabsorption. Insgesamt wurden nach Eichung der Versuchsmethode 39 Proben untersucht. Es ergab sich eine vergleichbare Übereinstimmung beider Methoden. Die gefundenen Bleiwerte betrugen maximal $175.4 \mu\text{g}$ Blei/100 g bei ungewaschener Apfelschale und liegen damit unter dem allgemein als Gefährdungsgrenze angesehenen Wert von 1 mg Blei/Tag.

G. Literatur

- ALLAN, J.E.:
The Use of Organic Solvents in Atomic Absorption Spectrophotometry. Spectrochim. Acta 17, 467, 1961
- BACHERT, R., J. BIERMANN, M. FEUCHT, Th. HAAG, H. JORI und G. WILK:
Ergebnisse chemischer Untersuchungen zum Umweltschutz. Deutsche Lebensm. Rundschau 68, 70, 1972
- BERMAN, E.:
The Determination of Lead in Blood and Urine by Atomic Absorption Spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter 3, 111, 1964
- BODE, M. und H. FABIAN:
Organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel in der Flammenphotometrie. Z. analyt. Chem. 162, 328, 1958
- BORNEFF, J.:
Hygiene, Stuttgart, Georg Thieme-Verlag 1971
- DONOVAN, P.P., D.T. FEELEY:
A Method for the Determination of Lead in Blood by Atomic-absorption Spectrophotometry. Analyst 94, 879, 1969
- GELDMACHER - v. MALLINCKRODT, M.:
Zur Technik des emissionsspektrographischen Nachweises von Schwermetallen in biologischem Material. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 59, 280, 1967
- GELDMACHER - v. MALLINCKRODT, M. und M. POOTH:
Gleichzeitige spektrographische Prüfung auf 25 Metalle und Metalloide in biologischem Material. Arch. Tox. 25, 5, 1968
- GIBBSON, S.I.M., MACKENZIE, J.C. and A. GOLDBERG:
The Diagnosis of Industrial Lead Poisoning. Brit. J. industr. Med. 25, 40, 1968
- HAAS, Th., K.H. SCHALLER und H. VALENTIN:
Gefährdung der Umwelt durch Blei und seine Verbindungen. Dt. Ärzteblatt 26, 1803, 1972
- HAMMOND, P.B.:
Lead Poisoning. An old Problem with a New Dimension. Essays in Toxikology I, F.R. Blood, Chapter 4, New York, London 1969

- HERRMANN, R.:
Spektroskopische Atom-Emissions- und Absorptionsmethoden für Nachweis und Bestimmung toxikologisch interessierender Elemente, in Gadamer's Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Bd. II, Herausgeber E. Graf, Göttingen 1966
- HERRMANN, R. und C.Th.J. ALKEMADE:
Flammenphotometrie, 2. Auflage, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1960
- HOFREITER, D.H., E.J. CATCOTT, R.G. KEENAN, C. XINTARAS:
The Public Health Significance of Atmospheric Lead. Arch. environm. Hlth 3, 568, 1961
- HWANTSCHOFF, G.:
Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Verlag Chemie 1958
- JECKLIN, L.:
Untersuchungen über den Bleigehalt der Auspuffgase beim Benzinmotor. Int. Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 14, 626, 1956
- KAMM, G.:
Bestimmung von Blei in biologischem Material durch zweifache direkte extraktive Titration mit Dithizon. Z. klin. Chem. u. klin. Biochem. 6, 182, 1968
- KETNER, H. und Mitarb.:
Die Bleideposition aus der atmosphärischen Luft. Fortschr. Med. 89, 179, 1971
- KLOKE, A.:
Schwermetalle in Nahrungs- und Futterpflanzen. Deutsche Lebensm. Rundschau 69, 45, 1973
- KLOKE, A., K. RIEBARTSCH:
Verunreinigungen von Kulturpflanzen mit Blei aus Kraftfahrzeugabgasen. Naturwissensch. 51, 367, 1954
- KOBAYASHI, Y., M. HORI and K. TSUCHIYA:
Die Verteilung von Blei in der Luft in der Nähe von Autostraßen. Keio J. Med. 19, 183, 1970
Zitiert bei: Zentralblatt für die gesamte Rechtsmedizin und ihre Grenzgebiete 5, 1972
- KOCH, O.G. und G.A. KOCH-DEDIC:
Handbuch der Spurenanalyse. Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York, Springer-Verlag 1964

- LEHNERT, G. und K.-H. SCHALLER:
Quantitative Bleibestimmung in Blut und Harn durch
Atomabsorptionsspektrophotometrie. Med. Welt 18,
1131, 1967
- LEHNERT, G.:
Bleibenzin - ein ökologisches Gift ?
Arch. Hyg. 152, 559, 1968
- LEHNERT, G., G. STADELMANN, K.-H. SCHALLER und D. SZADOWSKI:
Usuelle Bleibelastung durch Nahrungsmittel und
Getränke. Arch. Hyg. 153, 403, 1969
- LEHNERT, G., H. MASTALL, D. SZADKOWSKI und K.-H. SCHALLER:
Berufliche Bleibelastung durch Autoabgase in
Großstadtstraßen. Dt. med. Wschr. 20, 1097, 1970
- MALISSA, H. und S. GOMISCEK:
Beiträge zur Extraktion von Metallcarbaminaten
aus stark sauren Lösungen. Z. analyt. Chem. 169,
401, 1959
- PASCHEN, K. und P.G. SPIECKERMANN:
Atomabsorptions-Spektralphotometrie. Dt. med.
Wschr. 51, 2577, 1970
- PATTERSON, C.C.:
Contaminated and Natural Lead Environments of Man.
Arch. environm. Hlth 11, 344, 1965
- RIEBARTSCH, K., G. Gottschalk:
Bleibestimmungen in pflanzlichen Substanzen.
Z. analyt. Chem. 214, 179, 1965
- ROBINSON, J.W.:
Recent Advances in Atomic Absorption Spectro-
photometry. Analytic. Chem. 33, 1067, 1961
- SCHMIDT, D., B. SANSONI, W. KRACKE, F. DIETL, M. BANCHINGER
und W. STICH:
Die Bleibelastung der Münchner Verkehrspolizei.
Münch. med. Wschr. 114, 1761, 1972
- SCHMIDT, D. und W. STICH:
Diagnostische Kriterien erhöhter Bleiaufnahme.
Münch. med. Wschr. 115, 103, 1973
- SCHROEDER, H.A., J.H. Tipton:
The Human Body Burden of Lead. Arch. environm.
Hlth 17, 965, 1968
- SLAVIN, W. and S. SPRAGUE:
The Determination of Certain Toxicological Trace
Metals by Atomic Absorption Spectrophotometry.
Atomic Absorption Newsletter 17, 7, 1964

- SOMMER, G., A. ROSOPULO und J. KLEE:
Die Bleikontamination von Pflanzen und Böden durch Kraftfahrzeugabgase. Sonderdruck aus der Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 130, 193, 1971
- SUCHODOLLER, A.:
Untersuchungen über den Bleigehalt von Pflanzen in der Nähe von Straßen und über die Aufnahme und Translokation von Blei durch Pflanzen. Ber.schweiz.Bot. ges. 77, 266, 1967
- THOMAS, H.V., B.K. MILMORE, G.A. HEIDBREDER, B.A. KOGAN:
Blood Lead of Persons Living near Freeways. Arch. environm. Hlth 15, 491, 1967
- UNTERHALT, B.:
Gefährdung durch Lebensmittel. Z. Allgemeinmedizin 14, 263, 1972
- WALSH, A.:
The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis. Spectrochim. Acta 7, 108, 1955
- WIELANDT, R.:
Zum Anteil der Autoabgase an der Luftverunreinigung. Med. Klin. 63, 1088, 1968
- WILLIS, J.W.:
Determination of Lead and Other Heavy Metals in Urine by Atomic Absorption Spectroscopy. Analyt. Chem. 34, 614, 1962

Herrn Professor Dr. F. SCHLEYER danke ich für die Überlassung des Themas und für die Beratung bei der Abfassung der Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. G.Kamm für seine Hilfe während der praktischen Arbeit in der toxikologischen Abteilung des Institutes.

Diese Arbeit entstand mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Atomabsorptions-Spektrophotometer zur Verfügung stellte. Auch ihr bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 17. August 1946 wurde ich als Tochter des Amtsrates Karl linke und seiner Ehefrau Dina, geb. Lindemann, in Niedermeiser geboren.

Eingeschult wurde ich im April 1953 in Niedermeiser, danach besuchte ich die Volksschule in Kassel und ab 1957 die Jacob-Grimm-Schule, Gymnasium für Mädchen, in Kassel. Dort bestand ich am 16. Februar 1966 das Abitur.

Im Sommersemester 1966 immatrikulierte ich mich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Marburg und wechselte nach zwei Semestern zur Medizinischen Fakultät über. Das Vorphysikum bestand ich im September 1967, das Physikum im September 1969 und das Staatsexamen am 15. Dezember 1972. Ich studierte alle Semester in Marburg.

Als Medizinalassistentin war ich bisher am Institut für Rechtsmedizin und an der Medizinischen Universitäts-Poliklinik in Marburg beschäftigt und arbeite zur Zeit am Kreiskrankenhaus Hofgeismar.

Seit dem 28. Januar 1971 bin ich mit dem Gerichtsreferendar Peter Stompfe verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Beckmann, Berendes, Bommer, Brück, Buchholz, Daume,
Dimroth, Dittrich, Dölle, Enghardt, Exner, Friederich,
Golenhofen, Graul, Hamelmann, Heinecker, Hess, Hensel,
Hess, Heuser, Hildebrandt, Hort, Hupe, Jacob, Karlson,
Klaus, Koransky, Lehmann-Grube, Linneweh, Mahr, Mann,
Martini, Petry, Pots, Rodeck, Rohen, Schiff, Schleyer,
Schmid, Schmitz-Moormann, Seidel, Siegert, Siess,
v. Stosch, Strohmeier, Straub, Voss, Walcher, Wendt,
Willenbockel, Wolter, Zillicken.

